

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 817 347

②1 N° d'enregistrement national : 00 15415

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : G 01 N 30/72

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.11.00.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 31.05.02 Bulletin 02/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-  
que et industriel — FR et CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS — FR.

⑦2 Inventeur(s) : GASS JEAN LOUIS, COZIC RONAN  
et PONCHIN GEORGES.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤4 DISPOSITIF DE COUPLAGE D'UN MICROCHROMATOGRAPHE AVEC UN SPECTROMETRE DE MASSE ET  
DISPOSITIF D'ANALYSE.

⑤7 Dispositif de couplage reliant la sortie d'un microchro-  
matographe ( $\mu$ CG) à l'entrée d'un spectromètre de masse  
(SM), ledit dispositif de couplage comprenant un tube capil-  
laire dont l'une des extrémités est raccordée de façon étan-  
che à la source sous vide du spectromètre de masse par  
l'intermédiaire d'un dispositif d'interface, et dont l'autre ex-  
trémité est raccordée à la sortie du microchromatographe,  
de manière lâche, ouverte sur l'atmosphère; la longueur et  
le diamètre du tube capillaire étant choisis pour que le débit  
à l'intérieur du tube capillaire soit très voisin du débit à la  
sortie du microchromatographe; le dispositif d'interface  
étant, en outre, muni de moyens de chauffage pour ajuster  
très précisément le débit prélevé par le capillaire.

FR 2 817 347 - A1



DISPOSITIF DE COUPLAGE D'UN MICROCHROMATOGRAPHE  
AVEC UN SPECTROMETRE DE MASSE ET DISPOSITIF D'ANALYSE

DESCRIPTION

5

L'invention est relative à un dispositif de couplage d'un microchromatographe avec un spectromètre de masse.

10 L'invention concerne également un dispositif d'analyse comprenant un microchromatographe et un spectromètre de masse reliés par l'intermédiaire de ce dispositif de couplage.

15 La combinaison d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) avec un spectromètre de masse (MS), éventuellement associé à un ordinateur est un des outils les plus puissants mis en œuvre en chimie analytique et trouve en particulier son application dans l'analyse des gaz.

20 Cette technique a connu d'importants progrès, notamment grâce à la mise au point de colonnes capillaires en silice fondue de faible diamètre et débit et l'apparition de nouveau spectromètre de masse avec une capacité de pompage élevée.

25 Ainsi, le microchromatographe ( $\mu$ CG) est un appareil qui permet de réaliser l'analyse haute résolution de mélanges complexes de manière rapide, par exemple en moins de trois minutes, et performante.

30 Le détecteur est un microcatharomètre non destructif, ce qui explique l'intérêt qu'il y a à coupler le microchromatographe ( $\mu$ CG) à un spectromètre de masse qui ajoute la possibilité d'identification

certaine de chaque composé séparé par la colonne chromatographique.

Un problème important rencontré dans les dispositifs combinant un chromatographe et un spectromètre est le choix du système de couplage, réalisant l'interface entre les deux appareils.

Le problème du couplage se pose différemment selon le dispositif chromatographique utilisé et la capacité de pompage du spectromètre. La génération précédente des catharomètres classiques imposait l'utilisation de colonnes remplies, de gros diamètre, par exemple de plusieurs millimètres, et de débit de gaz vecteur élevé, par exemple de quelques dizaines de millilitres/minute. Un couplage avec un spectromètre de masse exigeait alors un séparateur de flux et un pompage différentiel dont la maîtrise était toujours délicate [1].

Le microdétecteur catharomètre (microcatharomètre) couplé aux colonnes capillaires de faible débit (1 à 2 ml/min.) est désormais parfaitement compatible avec les capacités de pompage d'un spectromètre de masse actuel.

Le couplage direct en ligne sans séparateur est donc possible, à condition toutefois de s'assurer qu'une perte de charge permanente de 1 bar soit entretenue entre le microdétecteur et la source du spectromètre de masse : c'est la fonction assurée par un tube capillaire spécialement dimensionné.

En supposant cette condition satisfaite, il est pratiquement possible d'effectuer le raccordement

au microdétecteur de deux manières : soit étanche, soit ouvert.

Le couplage étanche, est décrit sur la figure 1. Dans ce couplage le flux issu du détecteur  
5 (1) arrive directement dans la source (2) par l'intermédiaire du tube capillaire (3) et de l'interface (4).

Ce couplage présente le risque de perturber le fonctionnement du détecteur microcatharomètre, à la  
10 merci d'une variation des capacités de pompage du spectromètre ou de la modification des conditions d'analyse, à savoir essentiellement la pression en tête et/ou la température de colonne.

Autrement dit, le couplage étanche présente  
15 l'avantage d'un rendement de 100 %, mais au détriment du fonctionnement optimal soit du microcatharomètre, pouvant se trouver en dépression, soit du spectromètre, dont le vide devient défectueux par saturation des capacités de pompage.

20 En revanche, le raccordement ou couplage ouvert, qui est décrit sur la figure 2, possède l'avantage de conserver les conditions de fonctionnement optimal des deux détecteurs, et les temps de rétention sont identiques à ceux obtenus en  
25 chromatographie classique [2]. Ce montage fonctionne généralement sur le principe suivant : la perte de charge de la ligne de transfert est imposée, elle est de 1 bar, le diamètre et la longueur du capillaire (3) sont choisis de telle façon qu'un débit de gaz vecteur  
30 proche du maximum tolérable par le spectromètre (source 2) traverse la ligne de transfert, et ce débit est

aussi proche que possible du débit quittant le microdétecteur [3].

Les auteurs préconisent un ajout d'hélium complémentaire (5) pour pallier à une baisse de débit, cet hélium protégeant le spectromètre de masse d'une entrée d'air. Cette solution présente l'avantage de préserver à la fois le spectromètre de masse et le catharomètre, mais elle induit une dilution du flux soluté (6) qui peut être préjudiciable dans tous les cas où la recherche de traces est l'objectif visé.

Aucun des dispositifs de couplage, actuellement connus, ne permet un couplage satisfaisant entre la sortie du microchromatographe, c'est-à-dire le catharomètre et la source du spectromètre de masse.

Un tel dispositif de couplage doit assurer plusieurs fonctions et répondre à plusieurs exigences qui sont notamment les suivantes :

- assurer un fonctionnement du détecteur catharomètre à pression atmosphérique, quelles que soient les exigences de l'analyse relatives notamment à la pression en tête de colonne et à la température de colonne.

Ce fonctionnement est le gage de la sensibilité optimale du détecteur et de la linéarité de la réponse, en fonction de la concentration des espèces ;

- prélever l'intégralité du flux quittant le microdétecteur et par conséquent bénéficier de la sensibilité maximale au niveau de la détection du spectromètre de masse ;

- conserver la séparation des espèces déjà détectées, et les transférer dans la source du spectromètre, sous vide secondaire ;

- ce dispositif de couplage doit pouvoir  
5 être connecté indifféremment à l'un quelconque des modules, par exemple au nombre de quatre, pouvant équiper le microchromatographe. Passer d'un microdétecteur à un autre doit être très simple et rapide, sans pour autant perturber le fonctionnement du  
10 spectromètre.

Le but de la présente invention est, entre autres, de fournir un dispositif de couplage qui ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages de l'art antérieur et qui résolve les  
15 problèmes des dispositifs de couplage de l'art antérieur.

Le but de la présente invention est encore de fournir un dispositif de couplage qui satisfasse, entre autres, aux critères et exigences définies  
20 ci-dessus pour un tel dispositif.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un dispositif de couplage reliant la sortie d'un microchromatographe ( $\mu$ CG) à l'entrée d'un spectromètre de masse (SM), ledit  
25 dispositif de couplage comprenant un tube capillaire dont l'une des extrémités est raccordée de façon étanche à la source sous vide du spectromètre de masse par l'intermédiaire d'un dispositif d'interface, et dont l'autre extrémité est raccordée à la sortie du  
30 microchromatographe, de manière lâche, ouverte sur l'atmosphère ; la longueur et le diamètre du tube

capillaire étant choisis pour que le débit à l'intérieur du tube capillaire soit très voisin du débit à la sortie du microchromatographe ; le dispositif d'interface étant, en outre, muni de moyens  
5 de chauffage pour ajuster très précisément le débit prélevé par le capillaire.

Le dispositif de couplage selon l'invention, pourvu d'une interface spécifique, chauffante, assure le transfert des solutés quittant le  
10 microdétecteur à pression atmosphérique vers la source du spectromètre fonctionnant sous vide secondaire.

Le dispositif de couplage selon l'invention apporte une solution aux problèmes posés par les dispositifs de couplage de l'art antérieur et satisfait  
15 aux critères et exigences mentionnés plus haut.

Le couplage selon l'invention peut être défini comme un couplage « ouvert » qui permet, en particulier, de préserver aussi bien le spectromètre de masse que le catharomètre, tout en conservant le flux  
20 de soluté dans son intégralité, sans aucune dilution.

Pour la première fois, selon l'invention, il existe un dispositif de couplage reliant deux détecteurs dont le principe de fonctionnement diffère fondamentalement, travaillant sur une prise  
25 d'échantillon commune et dont les limites de détection sont tout à fait comparables.

En d'autres termes, le dispositif selon l'invention conserve intégralement la séparation, obtenue, dans le microchromatographe, et la transfère  
30 sans l'altérer, ni la diluer dans le spectromètre de masse.

Au cours de l'analyse chromatographique, le débit dans la colonne peut changer du fait des variations de température.

5 Selon l'invention, le chauffage de l'interface permet de réguler la température pour assurer la continuité du débit, ce qui est absolument impossible avec les dispositifs de couplage de l'art antérieur.

10 Selon l'invention, le débit prélevé par le tube capillaire, est très facilement ajusté par simple modification de la température de l'interface.

La température de l'interface est avantageusement ajustée de façon à ce que le débit prélevé par le capillaire, soit très voisin ou égal au  
15 débit à la sortie du microchromatographe.

Avantageusement, on compare l'intensité relative des pics, d'une part, de l'eau et, d'autre part, de l'azote et/ou de l'oxygène présents dans la source du spectromètre de masse et on agit en  
20 conséquence sur les moyens de chauffage de l'interface pour augmenter ou diminuer la température de celle-ci et diminuer ou augmenter respectivement le débit prélevé par le tube capillaire.

Les moyens de chauffage dont est pourvu,  
25 selon l'invention, le dispositif d'interface permettent de faire varier cette température dans une large plage, généralement de l'ambiante à 200°C.

Cette température dépend du capillaire utilisé (diamètre et longueur). Dans la plage de  
30 températures ci-dessus, pour chaque diamètre de tube capillaire, il existe une gamme de températures



préférées - par exemple, 50 à 60°C - à l'intérieur de la plage de températures, ci-dessus, pour laquelle le débit prélevé par le capillaire est strictement égal au débit en sortie de colonne chromatographique.

5                    Selon l'invention, la température de l'interface peut être optimisée pour chaque température de colonne chromatographique et un domaine de fonctionnement adéquat pour l'analyse par couplage peut être déterminé en toutes circonstances.

10                   L'invention concerne également un dispositif d'analyse comprenant un microchromatographe et un spectromètre de masse, la sortie du microchromatographe étant reliée à l'entrée du spectromètre de masse par le dispositif de couplage,  
15 tel qu'il est décrit ci-dessus.

                  Un tel dispositif d'analyse possède tous les avantages liés à la mise en œuvre du dispositif de couplage de l'invention et, pour la première fois, il associe deux détecteurs dont le principe de  
20 fonctionnement diffère fondamentalement, travaillant avec une prise d'échantillon commune et dont les limites de détection sont tout à fait comparables.

                  Le dispositif d'analyse, selon l'invention, permet, avec une seule injection, d'effectuer deux  
25 analyses.

                  Le dispositif d'analyse, selon l'invention, permet l'analyse quantitative et qualitative de mélanges inconnus sans pour autant qu'il soit  
nécessaire de disposer obligatoirement des mélanges  
30 étalons correspondants.

Avantageusement, le dispositif d'analyse de l'invention peut être muni en amont du microchromatographe d'un dispositif de préconcentration ou de concentration, restitution, permettant  
5 d'accumuler les traces de composés à analyser dans un fluide.

Ce dispositif de préconcentration repose sur une adsorption suivie d'une thermodésorption.

Le dispositif d'analyse selon l'invention  
10 est avantageusement un dispositif transportable, en particulier lorsqu'il se trouve pourvu du système de préconcentration mentionné ci-dessus, qui permet de conduire des analyses portant sur des traces.

Le dispositif selon l'invention trouve son  
15 application dans tous les domaines où l'analyse de traces s'avère ou non indispensable : environnement, raffineries, stockage et distribution de gaz naturel, atmosphère confinée, ciel de réacteur, etc..

L'invention sera mieux comprise à la  
20 lecture de la description qui va suivre, faite à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins joints, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe schématique illustrant un dispositif de couplage en  
25 ligne, sans séparateur, du type à couplage étanche, de l'art antérieur ;

- la figure 2 est une vue en coupe schématique illustrant un dispositif de couplage en  
30 ligne, sans séparateur, du type à couplage ouvert, de l'art antérieur ;

- la figure 3 est une vue, du dessus, schématique d'un microchromatographe susceptible d'être relié à un spectromètre de masse par le dispositif de couplage de l'invention ;
- 5           - la figure 4 est une vue en coupe schématique du dispositif de couplage selon l'invention ;
- la figure 5 est une vue en coupe schématique du dispositif de montage permettant  
10 d'optimiser le diamètre et la longueur du tube capillaire du dispositif de couplage selon l'invention ;
- les figures 6A et 6B représentent le bruit de fond en temps réel du spectromètre de masse,  
15 pour une température de la colonne analytique de 130°C et des températures d'interface respectivement de 50°C et 60°C ; en ordonnée, est portée l'abondance relative en % et en abscisse le rapport  $m/z$  ;
- les figures 7A, 7B et 7C représentent  
20 respectivement le chromatogramme, le chromatogramme bâti sur le courant ionique total (CIT) et le spectre de masse obtenus lors de la recherche de traces d'oxyde d'éthylène dans des poches chirurgicales ; la figure 7D représente le spectre de masse, référence de l'oxyde  
25 d'éthylène, stocké dans la bibliothèque de spectres ;
- les figures 8A, 8B et 8C illustrent la méthode, dite de « déconvolution » et représentent respectivement le chromatogramme, le chromatogramme  
bâti sur le courant des ions  $m/z = 69$  et  $119$  ( $C_2F_6$ ) et  
30 le chromatogramme bâti sur le courant des ions  $m/z = 28$  et  $32$  ( $O_2 + N_2$ ) ;

- les figures 9A, 9B, 9C et 9D illustrent l'identification de produits inconnus présents dans un mélange à l'état de trace.

5 - la figure 9A est un chromatogramme (abscisse temps et en secondes) du mélange inconnu ; la figure 9B est le chromatogramme bâti sur le courant ionique total de ce même mélange, les figure 9C et 9D sont respectivement les spectres de masse des deux produits inconnus détectés dans le mélange, identifiés  
10 par comparaison avec les spectres de masse stockés dans la bibliothèque de spectres.

Le dispositif de couplage selon l'invention relie la sortie d'un microchromatographe ( $\mu$ CG) à l'entrée d'un spectromètre de masse (SM), en  
15 particulier un spectromètre de masse quadripolaire.

Ainsi, ce couplage associe deux détecteurs reposant sur des principes analytiques complètement différents et fonctionnant à partir d'une même prise d'échantillon.

20 Le couplage, réalisé et testé avec succès, se compose de trois éléments distincts ayant chacun une fonction précise au cours de l'analyse :

- le microchromatographe permet la  
séparation des différents constituants du mélange  
25 gazeux. Chaque composé est détecté par le microcatharomètre, ce qui conduit à l'émission d'un premier chromatogramme ;

- le spectromètre de masse quadripolaire permet d'obtenir un deuxième chromatogramme basé sur la  
30 variation du courant total d'ions, ainsi que le spectre

de masse de chacun des composés, ce spectre permettant l'identification ;

- l'interface spécifique de l'invention assure le transfert des solutés quittant le microdétecteur à pression atmosphérique vers la source du spectromètre fonctionnant sous vide secondaire.

Nous décrirons successivement, dans ce qui suit, chacun des trois éléments.

Le premier élément est donc un microchromatographe ; on décrit ci-après un microchromatographe particulier, tel que celui commercialisé par la Société SRA INSTRUMENTS®, dont le module est représenté sur la figure 3, mais il est bien évident que le dispositif selon l'invention permet le couplage de tout  $\mu$ CG avec tout SM.

Le microchromatographe est un analyseur de gaz à la fois rapide et performant. Le cœur du système est le module analytique qui est constitué d'une vanne d'injection automatique, de la colonne analytique équipée d'un dispositif de chauffage et du détecteur qui est à conductibilité thermique, appelé aussi « microcatharomètre ».

Le micro-CG est généralement équipé de deux à quatre modules chromatographiques (31), chacun de ces modules étant à lui seul un chromatographe possédant son détecteur et pouvant opérer avec son gaz vecteur. Il est possible d'ajuster la pression en tête et la température de colonne (isotherme), la durée d'analyse et, enfin, le volume injecté.

Une micropompe à membrane, commune, par exemple, aux deux modules, est capable d'aspirer un

échantillon pour autant que sa pression soit au minimum voisine, par exemple, de 600 mbar (pression absolue) et supporte une pression à l'aspiration allant, par exemple, jusqu'à 4 bar.

5 L'injecteur automatique (33), propre à chaque module, reçoit les échantillons (en 32) et permet d'introduire des volumes programmables d'échantillons compris, par exemple, entre 0,33 et 15  $\mu$ L dans les colonnes. Associé aux colonnes 10 capillaires ou microcapillaires, l'ensemble permet des temps d'analyse très courts, par exemple de 30 à 160 secondes.

Ainsi sur la figure 3, le module (31) chromatographique représenté comporte-t-il une entrée 15 (32), un injecteur (33), relié à une colonne analytique et à une colonne de référence (34, 35) et, enfin, un détecteur microcatharomètre (36) relié à la sortie (37) du module.

Le catharomètre (ou microcatharomètre) 20 discrimine les gaz à partir de leur conductibilité thermique. Le principe consiste à comparer la conductibilité thermique du gaz vecteur pur dans la colonne de référence à celle des mélanges soluté/gaz vecteur qui quittent la colonne analytique à un instant 25 t donné. Le principe de mesure du catharomètre (ou microcatharomètre) repose sur le pont de Wheatstone.

Une des caractéristiques majeures de ce type de détecteur est la linéarité de la réponse en fonction de la concentration. L'intérêt du 30 microdétecteur est sa sensibilité associée à un temps de réponse, par exemple de seulement 10 millisecondes :

la plupart des composés sont détectés dans une gamme de concentration allant de la ppm à 100 %.

La « réponse » d'un composé quelconque, détecté au moyen d'un catharomètre, est proportionnelle  
5 à la différence de conductibilité thermique que présente ce composé avec le gaz vecteur. Il est par conséquent possible de conduire une estimation de la concentration de ce composé dans un mélange, à partir de la surface du pic qui lui correspond, à condition  
10 toutefois que le composé en question ait été identifié, puisque la connaissance de sa conductibilité thermique est indispensable au calcul. Ainsi, même en l'absence de mélange étalon, il est possible de conduire une première estimation des concentrations qui demeure très  
15 acceptable.

La détection, au moyen du catharomètre étant non destructive, le couplage avec un spectromètre de masse ouvre les possibilités d'analyse quantitative portant sur des mélanges inconnus, sans pour autant  
20 disposer obligatoirement des mélanges étalons correspondants.

Selon l'invention, le dispositif de couplage est raccordé, d'autre part, à un spectromètre de masse.

25 Le spectromètre de masse utilisé selon l'invention se compose généralement d'une source à impact électronique, d'un analyseur quadripolaire, d'un détecteur multiplicateur d'électrons et du système de pompage permettant d'obtenir un vide secondaire.

30 Le spectromètre de masse peut être considéré, dans le cas du couplage avec le

microchromatographe, comme un détecteur dont le but est d'analyser en continu la composition de l'éluat quittant le microcatharomètre.

5 Le spectromètre de masse utilisé selon l'invention permet un balayage rapide du domaine de masse, par exemple 5 200 uma/seconde, afin de conserver la résolution initiale obtenue grâce à la chromatographie.

10 Le spectromètre enregistre indistinctement des spectres de masse à une cadence prédéterminée. Chaque spectre présente une série de pics de masse dont les intensités sont automatiquement additionnées et cette somme est appelée « courant ionique total (CIT) ».

15 Le spectromètre de masse permet ainsi d'obtenir un second chromatogramme reposant sur la variation de l'intensité du CIT.

Sur la figure 4 est représenté le dispositif de couplage selon l'invention.

20 Ce dispositif de couplage comprend un tube capillaire (41) dont la longueur et le diamètre interne sont choisis de manière telle que le débit qui circule à l'intérieur du tube soit sensiblement égal, ou se rapproche le plus possible du débit (42) à la sortie du  
25 microchromatographe (43).

A titre d'exemple, le diamètre interne du tube capillaire sera, par exemple de 0,15 mm, et, dans ce cas, la longueur du tube capillaire sera voisine de 1,20 m.



Le tube capillaire peut être réalisé en tout matériau convenant à cet usage. De préférence, le tube capillaire est en silice fondue désactivée.

L'une des extrémités du tube capillaire est  
5 raccordée de manière étanche, par l'intermédiaire d'un dispositif d'interface (44) à la source (45) sous vide secondaire ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  mbar) du spectromètre.

Le dispositif d'interface est connu et équipe déjà de nombreux spectromètres commercialisés :  
10 ce dispositif d'interface a pour fonction de conduire le tube capillaire jusque dans la source du spectromètre.

L'étanchéité par rapport à l'atmosphère est assurée, par exemple, au moyen d'une férule qui peut  
15 être de composition variable (par exemple, graphitée, en wespel-graphite, etc.).

Conformément à l'invention, le dispositif d'interface est muni de moyens de chauffage (46) permettant de régler, d'ajuster la température de  
20 l'interface et donc du tube capillaire.

Ces moyens peuvent être facilement déterminés par l'homme du métier, ils peuvent comprendre, par exemple, une résistance chauffante (46).

Ces moyens de chauffage de l'interface  
25 permettent d'ajuster, de régler, le débit prélevé par le tube capillaire, afin qu'il soit le plus proche possible, mais par défaut du débit à la sortie du chromatographe : la manière dont est ajusté ce débit,  
30 au moyen du chauffage de l'interface, est décrite en détail plus loin.

L'autre extrémité (47) du tube capillaire est raccordée de manière lâche, ouverte sur l'atmosphère, à la sortie du microdétecteur (48), c'est-à-dire que cette extrémité du tube capillaire est  
5 rapprochée au plus près de la sortie du microdétecteur (48), mais avec une liaison lâche, ouverte sur l'atmosphère.

Par au plus près, on entend que l'extrémité du tube capillaire se trouve à une distance de quelques  
10 millimètres du microdétecteur.

Sur la figure 4, on voit que du côté du microchromatographe, le tube capillaire pénètre sur une certaine distance, par exemple de 5 cm, dans un tube (49) en métal, par exemple en acier inoxydable, par  
15 lequel il se trouve entouré.

Ce tube en métal d'un diamètre interne bien évidemment supérieur au diamètre externe du tube capillaire, par exemple supérieure de 1/10 à 2/10 de mm au diamètre externe du capillaire, est connecté à la  
20 sortie du détecteur du microchromatographe. Le flux gazeux de soluté, sortant du détecteur du microchromatographe (microcatharomètre) à pression atmosphérique, est représenté par la flèche (42) sur la figure.

On voit donc qu'un espace annulaire (410) existe entre le tube capillaire (41, 47) et le tube métallique (49), espace par lequel l'air atmosphérique peut pénétrer. C'est la raison pour laquelle il est  
25 question de liaison « lâche » ouverte sur l'atmosphère.

30 Selon l'invention, la longueur et le diamètre du tube capillaire sont choisis de telle façon

que le débit qui circule à l'intérieur du tube, fixé par la perte de charge, soit sensiblement égal ou se rapproche au maximum du débit en sortie de colonne du microchromatographe.

5                    Afin d'optimiser le diamètre du tube capillaire et sa longueur, les inventeurs ont réalisé un montage spécifique (cf. figure 5) dans lequel les conditions de circulation du flux gazeux à l'intérieur du capillaire sont reproduites : les deux extrémités du  
10 tube capillaire sont raccordées de façon étanche, l'une de ces extrémités (51) pénètre dans la source du spectromètre de masse (52), et l'autre extrémité du tube est reliée à la ligne (54) par laquelle circule un flux d'hélium à pression atmosphérique (flèche 55), par  
15 l'intermédiaire d'un piquage (56).

Dans la source du spectromètre, règne un vide secondaire, du fait de l'action des pompes secondaires (57) et primaires (58).

20                    Le débit d'hélium dans la ligne, en amont du piquage, est constant : par exemple, environ 5 mL/min.. Tandis que le capillaire aspire une certaine quantité du flux, le débit (59) en aval du piquage en sortie de ligne (510) est mesuré, par exemple par un débitmètre à bulle (511). Cette mesure permet, par  
25 différence, de déduire le débit prélevé par le capillaire.

Différents diamètres de tube, par exemple en silice fondue désactivée, ont été testés, par exemple, de 0,10 mm, 0,15 et enfin 0,25 mm de diamètre.

30                    Le débit d'aspiration est mesuré après chaque réduction successive de la longueur du

capillaire, jusqu'à obtenir une valeur semblable au débit mesuré en sortie du microdétecteur, soit environ 1,5 mL/min..

A titre d'exemple, il est apparu que le  
5 meilleur compromis se trouve dans l'utilisation du diamètre intermédiaire de 0,15 mm. En effet, une longueur de 120 cm est alors nécessaire à l'obtention d'un débit proche de l'optimum. Cette longueur permet de conserver les conditions de fonctionnement normal du  
10 microcatharomètre, à savoir la pression atmosphérique, tout en gardant une distance « pratique » entre les deux appareils.

L'utilisation d'un diamètre de tube inférieur peut ainsi être envisagée. Il permettrait de  
15 réduire la longueur du capillaire, ce qui va dans le sens de la préservation de la qualité de la séparation obtenue par la colonne chromatographique.

Il est également essentiel, selon l'invention, que le débit prélevé à la sortie du  
20 microchromatographe soit optimisé.

Le rôle du dispositif de couplage et de l'interface est de créer la perte de charge nécessaire entre la pression atmosphérique et le vide secondaire dans la source du spectromètre, tout en conservant la  
25 séparation des espèces déjà détectées par le microcatharomètre. Cette différence de pression suppose que le flux qui traverse le capillaire est visqueux, jusqu'à l'entrée de la source et devient moléculaire ensuite.

30 Un flux visqueux est donc à considérer pour l'ensemble micro-CG/dispositif de couplage-interface,

auquel peut s'appliquer en conséquence la théorie cinétique des gaz.

La viscosité est ainsi désignée comme étant une propriété de transport des gaz, au même titre que  
5 la conductivité thermique et le coefficient de diffusion qui sont tous les trois liés au mouvement d'agitation des molécules. Les coefficients de transport des gaz s'expriment en effet en fonction d'intégrales traduisant la dynamique de la collision  
10 des molécules. Or, ces intégrales de collision sont fonction de la température, de telle sorte que la vitesse de transport d'un gaz dans un capillaire diminue lorsque la température et donc la viscosité du gaz augmente.

15 Ainsi, pour une pression en tête de colonne donnée et constante, le débit en sortie de colonne du micro-CG est d'autant plus élevé que la température d'analyse est faible, de même que le débit prélevé par le capillaire est d'autant plus important que la  
20 température de l'interface est proche de l'ambiante. En maîtrisant ce dernier paramètre, à savoir la température de l'interface, le dispositif selon l'invention offre la possibilité d'ajuster très précisément le débit prélevé par le capillaire et  
25 d'amener ce débit au voisinage immédiat, mais légèrement par défaut, de celui sortant de la colonne chromatographique.

L'observation, en temps réel, du « bruit de fond » du spectromètre de masse permet cet ajustage  
30 précis.

En effet, l'abondance relative des ions détectés, de  $m/z$  égal à 4, 18, 28 et 32, correspondant respectivement à l'hélium, l'eau, l'azote et l'oxygène présents, peut être visualisée en temps réel.

5            Ces ions reflètent les quantités d'air et de gaz vecteur arrivant dans la source du spectromètre. En l'absence de fuite d'air, les intensités relatives des pics  $m/z = 18$  ( $H_2O$ ),  $m/z = 28$  ( $N_2$ ) et  $m/z = 32$  ( $O_2$ ) doivent se classer dans cet ordre  $I_{18} > I_{28} \gg I_{32}$ . A  
10 l'opposé, une présence d' $N_2$  majoritaire devant celle d' $H_2O$  traduit la présence d'une fuite.

Dans le cas de notre couplage « ouvert », une augmentation des pics caractéristiques de l'air ( $N_2$  et  $O_2$ ) par rapport à celui de l'eau, implique que le  
15 débit prélevé par le capillaire est légèrement trop fort et se compose de l'intégralité du flux quittant le détecteur auquel s'ajoute un complément indésirable, provenant de l'air présent autour de la liaison non étanche.

20            On ajuste alors, en conséquence, la température de l'interface - en agissant sur les moyens de chauffage de celle-ci - de façon à diminuer légèrement la vitesse du flux à l'intérieur du capillaire et à amener le débit prélevé à un niveau  
25 légèrement inférieur à celui quittant le microchromatographe, ou plutôt le détecteur de celui-ci. Inversement, on peut augmenter le débit prélevé si celui-ci est trop faible, en diminuant la température de l'interface, en agissant de même sur les  
30 moyens de chauffage de celle-ci.

L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif :

5                    Exemple 1 (figure 6)

Dans cet exemple, on illustre la capacité d'ajustage du débit prélevé par simple modification de la température de l'interface, grâce aux moyens de  
10 chauffage prévus dans le dispositif de couplage selon l'invention.

La température de la colonne chromatographique PoraPLOT U® avait été fixée à 130°C pour les besoins particuliers d'une analyse. Dans ces  
15 conditions, le débit d'hélium parcourant la colonne est voisin de 1,5 mL/min.

Les figures 6A et 6B permettent de visualiser ce « bruit de fond » en temps réel pour les deux températures choisies (50°C et 60°C).

20                    La température de l'interface est, dans un premier temps, réglée à 50°C (figure 6A). Le pic d' $N_2$  est alors supérieur à celui de  $H_2O$ , ce qui signifie que le débit circulant dans le capillaire est supérieur à celui en sortie de colonne et entraîne une dilution du  
25 flux gazeux qui en sort et une « pollution » parasite par de l'air ambiant.

La température de l'interface est ensuite élevée jusqu'à 60°C (figure 6B), ce qui a pour effet d'augmenter la viscosité du gaz vecteur, par  
30 conséquent, de diminuer légèrement la vitesse du flux à l'intérieur du capillaire et d'amener le débit prélevé

à un niveau légèrement inférieur ou quasiment égal à celui quittant le détecteur du micro-CG. Cela se traduit par une abondance relative en ions  $m/z = 18$  (eau), dans la source qui redevient majoritaire devant  
5 celle de l'air.

Il apparaît donc que la température d'interface, correspondant à un « rendement » de prélèvement de 100 % pour une température de colonne de 130°C, se situe entre 50 et 60°C. A cette température,  
10 le débit prélevé par le capillaire est strictement égal au débit en sortie de colonne chromatographique.

Cet exemple démontre que, grâce au dispositif de couplage selon l'invention, la température d'interface peut ainsi être optimisée pour  
15 chaque température de colonne chromatographique et un domaine de fonctionnement adéquat pour l'analyse par couplage peut être déterminé en toutes circonstances : la sensibilité du détecteur catharomètre est conservée et les conditions de fonctionnement optimal du  
20 spectromètre de masse sont sauvegardées.

#### Exemple 2 (figures 7 et 8)

Dans cet exemple, on utilise un dispositif  
25 d'analyse de gaz comprenant un microchromatographe et un spectromètre de masse reliés par le dispositif de couplage de l'invention pour rechercher des traces d'oxyde d'éthylène. En effet, certaines interventions chirurgicales requièrent l'utilisation d'un fréon de  
30 type  $C_2F_6$ .



Ce fréon est stocké à pression voisine de la pression atmosphérique dans des « poches » ou enveloppes souples, préalablement stérilisées au moyen d'un traitement par l'oxyde d'éthylène. Une norme internationale définit un seuil de concentration en oxyde d'éthylène toléré, après remplissage de la poche. Il s'agit ici de doser ces traces de stérilisant.

a) Spectromètre de masse

10

Le spectromètre de masse utilisé est un spectromètre de masse de type quadripolaire, muni d'un système d'interface classique. Cette interface est munie, conformément à l'invention, d'un système de chauffage permettant une régulation de température de l'ambiante à 200°C.

Avant chaque série d'analyses, le spectromètre de masse est calibré. La calibration s'effectue couramment avec des masses de 10 à 500 uma, avec une durée de balayage de 0,4 seconde par spectre, soit 1 225 uma/s. Cette vitesse d'acquisition spectrale constitue, par la suite, la limite à ne pas dépasser pour rester dans le domaine de calibration.

Les paramètres de la source du spectromètre, pour l'ensemble des analyses par couplage, sont les suivants :

- température : 200°C ;
- mode d'ionisation :  $IE^+$  ;
- énergie d'ionisation : 70 eV ;
- courant d'ionisation : 200  $\mu A$ .

30

b) Microchromatographe

Le microchromatographe, utilisé pour le couplage, est équipé de deux modules chromatographiques A et B. Les deux colonnes capillaires correspondantes ont les caractéristiques techniques suivantes :

MODULE A	MODULE B
Colonne PoraPLOT® U 4 m, 0,32 mm D. I., 10 $\mu$ m e. p.	Tamis moléculaire 5 Å PLOT 4 m, 0,32 mm D. I., 30 $\mu$ m e. p.
Gaz vecteur : hélium	Gaz vecteur usuel : argon
Plage de température : de 30 à 160°C	Plage de température : de 30 à 180°C
Sépare les hydrocarbures légers, les alcanes, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> ,...	Sépare O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, les gaz rares, etc.

L'oxyde d'éthylène et le fréon étant séparés par la colonne PoraPLOT® U, la température est réglée à 110°C, ce qui correspond au meilleur compromis entre séparation et résolution pour ces deux pics.

L'oxyde d'éthylène étant présent à l'état de trace dans les poches, le volume injecté dans la colonne PoraPLOT® U est fixé à sa valeur maximale, soit environ 15  $\mu$ L.

La deuxième colonne (tamis moléculaire) sépare uniquement les constituants de l'air résiduel présent dans la poche (environ 2 %), la température de colonne est donc réglée à 40°C et le volume injecté est de 1  $\mu$ L, comme s'il s'agissait d'un dosage d'air classique.

Un étalonnage préalable est conduit en mode statique : différents mélanges air - oxyde d'éthylène

sont préparés, puis analysés. La courbe d'étalonnage, qui en résulte, est une droite représentant la réponse de l'oxyde d'éthylène, en fonction de sa concentration de 0 à 100 %. Cette droite confirme une des propriétés  
5 spécifiques du détecteur microcatharomètre : la linéarité de la réponse, en fonction de la concentration.

#### c) Dispositif de couplage

10

Le dispositif de couplage est, conformément à l'invention, constitué par un tube capillaire d'un diamètre de 0,15 mm et d'une longueur de 120 cm relié, d'une part, à la sortie du microcatharomètre, de  
15 manière lâche, ouverte sur l'atmosphère et, d'autre part, à la source du spectromètre de masse, par l'intermédiaire de l'interface.

La température d'interface est optimisée, après fixation de la température de la colonne chromatographique, de la manière décrite plus haut.  
20

L'optimisation de la température d'interface à 50°C permet d'obtenir un prélèvement quasiment intégral du flux de gaz vecteur, sans « pollution » par l'air ambiant.

25

#### d) Analyses

Le couplage est réalisé avec la colonne PoraPLOT® U. La vitesse de balayage est d'environ six  
30 spectres par seconde, de la masse de 10 à 200 uma. Le temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre est de

0,16 seconde, ce qui correspond à une acquisition de  
1 188 uma/s.

Courant, énergie et mode d'ionisation  
restent inchangés, de même que la température de la  
5 source.

### e) Résultats

Sur le chromatogramme issu de l'analyse  
10 conduite sur la colonne PorapLOT® U (figure 7A),  
apparaissent le pic P<sub>1</sub> de l'air (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) coélué avec le  
fréon C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, suivi des pics P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub> de l'eau et de  
l'oxyde d'éthylène. Les temps de rétention t<sub>R</sub> sont  
respectivement de 30, 68 et 93 secondes.

15 La surface moyenne, mesurée pour l'oxyde  
d'éthylène (P<sub>3</sub>), correspond, d'après l'étalonnage, à  
une concentration de 60 ± 4 ppmV.

Le chromatogramme, bâti sur le courant  
ionique total (CIT) (figure 7B), laisse, lui, aussi  
20 apparaître trois pics (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>) correspondant aux  
constituants du mélange.

Le spectre de l'oxyde d'éthylène (figure  
7C) est obtenu par soustraction du bruit de fond issu  
des gaz résiduels également ionisés.

25 La comparaison de ce spectre (figure 7C)  
avec ceux stockés dans la bibliothèque (figure 7D)  
conduit à l'identification du produit recherché, avec  
un indice de similitude de 82,7 % entre les deux  
spectres.

30

f) Discussion

Les variations du courant ionique total conduisent à l'obtention d'un chromatogramme très  
5 voisin de celui obtenu avec le microcatharomètre. La séparation des différents constituants du mélange par la colonne chromatographique est conservée lors de la traversée du flux gazeux dans l'interface.

La différence de temps de rétention entre  
10 le chromatogramme ( $\mu$ CG) et le chromatogramme CIT est inférieure à la seconde.

L'oxyde d'éthylène, déjà mis en évidence sur le chromatogramme, par la comparaison du temps de rétention avec celui de l'étalon, est confirmé par la  
15 spectrométrie de masse. Le spectre, obtenu par soustraction du bruit de fond, est en effet reconnu à 82,7 %, comme étant celui du composé recherché. Ce résultat est très satisfaisant, sachant que cette identification concerne un composé à l'état de trace.

La teneur de l'oxyde d'éthylène dans la  
20 poche a été évaluée à  $60 \pm 4$  ppmV au moyen du microcatharomètre. La surface du pic correspondant à ce composé nous autorise à annoncer une limite de détection de l'ordre de la ppmV. Il convient de noter  
25 que la surface de ce pic, évaluée sur le chromatogramme CIT, nous permet de considérer que cette limite est conservée.

Ainsi, pour la première fois, grâce au dispositif de l'invention, il existe un couplage  
30 utilisant deux détecteurs dont le principe de fonctionnement diffère fondamentalement, travaillant

sur une prise d'échantillon commune et dont les limites de détection sont tout à fait comparables.

La mise en évidence de la coélution des pics de l'air et du fréon  $C_2F_6$  sur le chromatogramme de la figure 8A a été conduite à partir de la recherche des traces des ions caractéristiques. Ces courants ioniques spécifiques (des ions  $m/z = 69$  et  $119$  sur la figure 8B ; et  $O_2 + N_2$  sur la figure 8C) permettent de mettre en évidence la présence de plusieurs composés, dans la mesure où leurs temps de rétention diffèrent légèrement ( $0,49$  min. sur la figure 8C pour l'air -  $N_2$  et  $O_2$  non séparés sur cette colonne - contre  $0,51$  min. pour  $C_2F_6$  sur la figure 8B). Bien que le courant ionique soit limité à la somme des deux fragments majoritaires ( $69 + 119$ ), le pic du fréon apparaît évidemment beaucoup plus intense que celui de l'air. Ces intensités relatives reflètent les abondances respectives dans la poche ( $\approx 2\%$  d'air contre  $C_2F_6$  majoritaire).

Cette méthode de déconvolution bien connue peut donc s'avérer très utile lors de l'analyse par couplage de mélanges complexes. La recherche de traces d'ions permet de confirmer la présence de composés mal séparés par la colonne « couplée ».

### Exemple 3 (figure 9)

L'objectif de cette analyse est l'identification de deux produits inconnus présents dans un mélange gazeux à l'état de trace et mis en évidence à la suite d'une première séparation

chromatographique conduite sur le micro-CG. Le mélange provient directement d'un four utilisé pour la dégradation thermique contrôlée, à très haute température et à l'abri de l'air, de matrices de polyuréthane. Le prélèvement dans une bouteille de gaz est effectué lors de l'étape de refroidissement du four sous flux d'azote, la pression dans la bouteille est de l'ordre de 850 mbar.

#### 10                    Echantillonnage

Connaissant la pression initiale de l'échantillon, celle-ci est amenée au voisinage de la pression atmosphérique en complétant le mélange avec de l'argon. Le gaz inerte est pour cela introduit en légère suppression dans la ligne, la bouteille est ensuite raccordée et l'argon progressivement détendu à l'intérieur jusqu'à atteindre la pression voulue. Cette dilution est prise en compte ensuite dans la conduite des calculs.

La bouteille est isolée et la ligne placée sous vide, le mélange argon - échantillon est alors détendu pour être ensuite analysé.

#### 25                    Conditions d'analyse

La température de la colonne PoraPLOT U<sup>®</sup> est réglée à 160°C pour séparer les deux produits inconnus. Le volume injecté est de 15 µL environ.

La vitesse de balayage est d'environ 8 spectres par seconde, de la masse 10 à 150 uma.

L'acquisition d'un spectre nécessite 0,12 seconde, ce qui correspond à une acquisition de 1 167 uma/seconde. Courant, énergie et mode d'ionisation demeurent inchangés par rapport à l'exemple précédent, de même  
5 que la température de la source.

Parallèlement, la colonne Tamis Moléculaire peut séparer H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> présents dans le mélange, la température est pour cela réglée à 60°C et le volume injecté est voisin de 1 µL.  
10

### Résultats

A la température de 160°C, la colonne PoraPLOT U® ne sépare que très médiocrement air, argon, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O (voir le pic P<sub>1</sub> large mal résolu en tête  
15 de chromatogramme (cf. figure 9A)). Apparaissent ensuite les deux pics (P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub>) correspondant aux composés recherchés, parfaitement résolus. Plusieurs analyses confirment leur présence et les temps de rétention sont reproductibles, respectivement t<sub>R2</sub> = 81  
20 et T<sub>R3</sub> = 141 secondes.

Ces deux composés se retrouvent également sur le chromatogramme « CIT » (figure 9B). Les spectres obtenus par soustraction du bruit de fond et comparés  
25 avec la bibliothèque (figure 9C et 9D) permettent l'identification des composés correspondants : l'acétonitrile, et le propanenitrile. Le taux de similitude des spectres donne une probabilité d'identification de 90,4 % et 73,2 %.



Discussion

Etant donné les surfaces de pic mesurées au moyen du microcatharomètre, la teneur globale pour ces  
5 deux composés, évaluée à quelques ppmV, est confirmée.

Le spectromètre de masse permet d'identifier avec quasi certitude ces deux produits. Le premier, au temps de rétention  $t_{R2} = 81$  secondes, est reconnu à 90,4 % comme étant l'acétonitrile. Le second  
10 à  $t_{R3} = 141$  secondes, est identifié à 73,2 % comme étant le propanentrile. Compte tenu de la nature et du temps de rétention du premier composé, plus léger, et en considérant l'origine du mélange (refroidissement sous flux de  $N_2$  et donc formation possible de liaisons  
15  $C \equiv N$ ), cet indice de probabilité est suffisant pour accepter la proposition.

REFERENCES

- 5 [1] Message, G. M. Practical aspects of gas chromatography/mass spectrometry. John WILEY & Sons éd., 1984, New York.
- 10 [2] HENNEBERG D. ; HENRICHS U. ; HUSMANN H. ; SCHOMBURG G., High-performance gas chromatograph-mass spectrometer interfacing : investigation and optimization of flow and temperature. Journal of chromatography, 1978, 167, 139-147.
- 15 [3] HENNEBERG D. ; HENRICHS U. ; SCHOMBURG G., Special techniques in the combination of gas chromatography and mass spectrometry. Journal of chromatography, 1975, 112, 343-352.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de couplage reliant la sortie d'un microchromatographe ( $\mu$ CG) à l'entrée d'un spectromètre de masse (SM), ledit dispositif de couplage comprenant un tube capillaire dont l'une des extrémités est raccordée de façon étanche à la source sous vide du spectromètre de masse par l'intermédiaire d'un dispositif d'interface, et dont l'autre extrémité est raccordée à la sortie du microchromatographe, de manière lâche, ouverte sur l'atmosphère ; la longueur et le diamètre du tube capillaire étant choisis pour que le débit à l'intérieur du tube capillaire soit très voisin du débit à la sortie du microchromatographe ; le dispositif d'interface étant, en outre, muni de moyens de chauffage pour ajuster très précisément le débit prélevé par le capillaire.

2. Dispositif selon la revendication 1, dans lequel la température de l'interface est ajustée de façon à ce que le débit prélevé par le tube capillaire soit très voisin ou égal au débit à la sortie du microchromatographe.

3. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel on compare l'intensité relative des pics, d'une part, de l'eau et, d'autre part, de l'azote et/ou de l'oxygène du spectromètre de masse et on agit en conséquence sur les moyens de chauffage de l'interface pour augmenter ou diminuer la température de celui-ci, et diminuer ou augmenter respectivement le débit prélevé par le tube capillaire.

4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les moyens de chauffage permettent de régler la température de l'interface de l'ambiante à 200°C.

5            5. Dispositif d'analyse comprenant un microchromatographe et un spectromètre de masse, la sortie du microchromatographe étant reliée à l'entrée du spectromètre de masse par un dispositif de couplage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

10           6. Dispositif d'analyse selon la revendication 5, muni, en outre, en amont du microchromatographe, d'un dispositif de préconcentration reposant sur une adsorption suivie d'une thermodésorption.

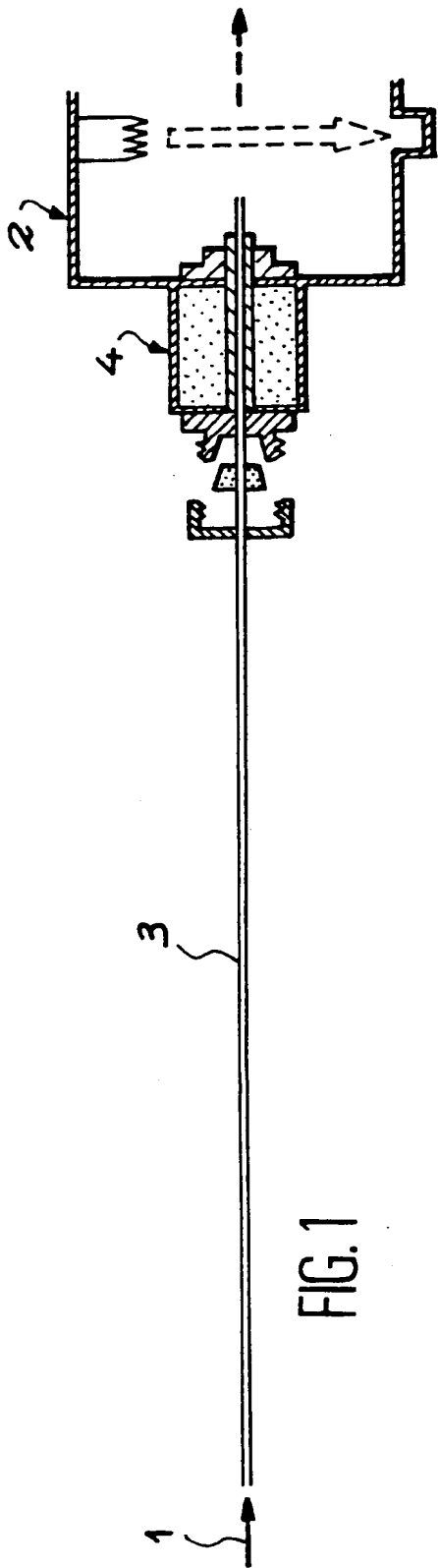


FIG. 1

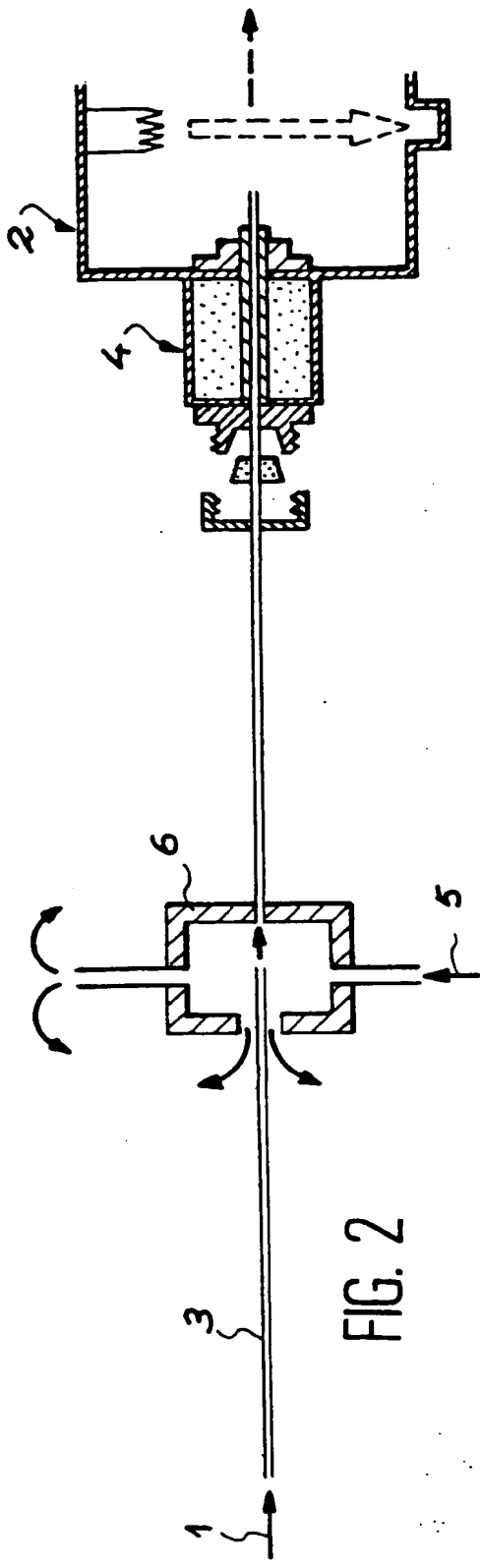


FIG. 2

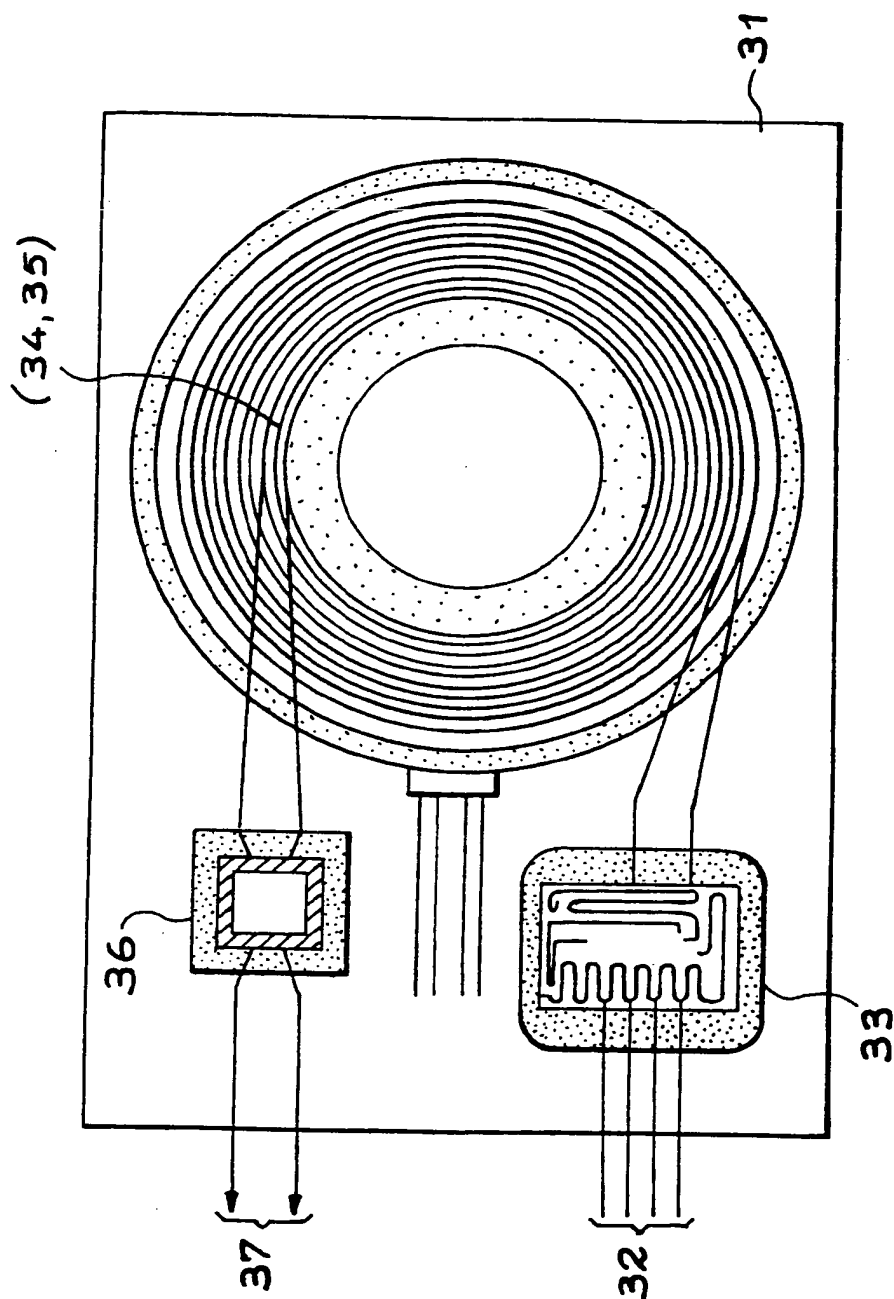


FIG. 3

3 / 8

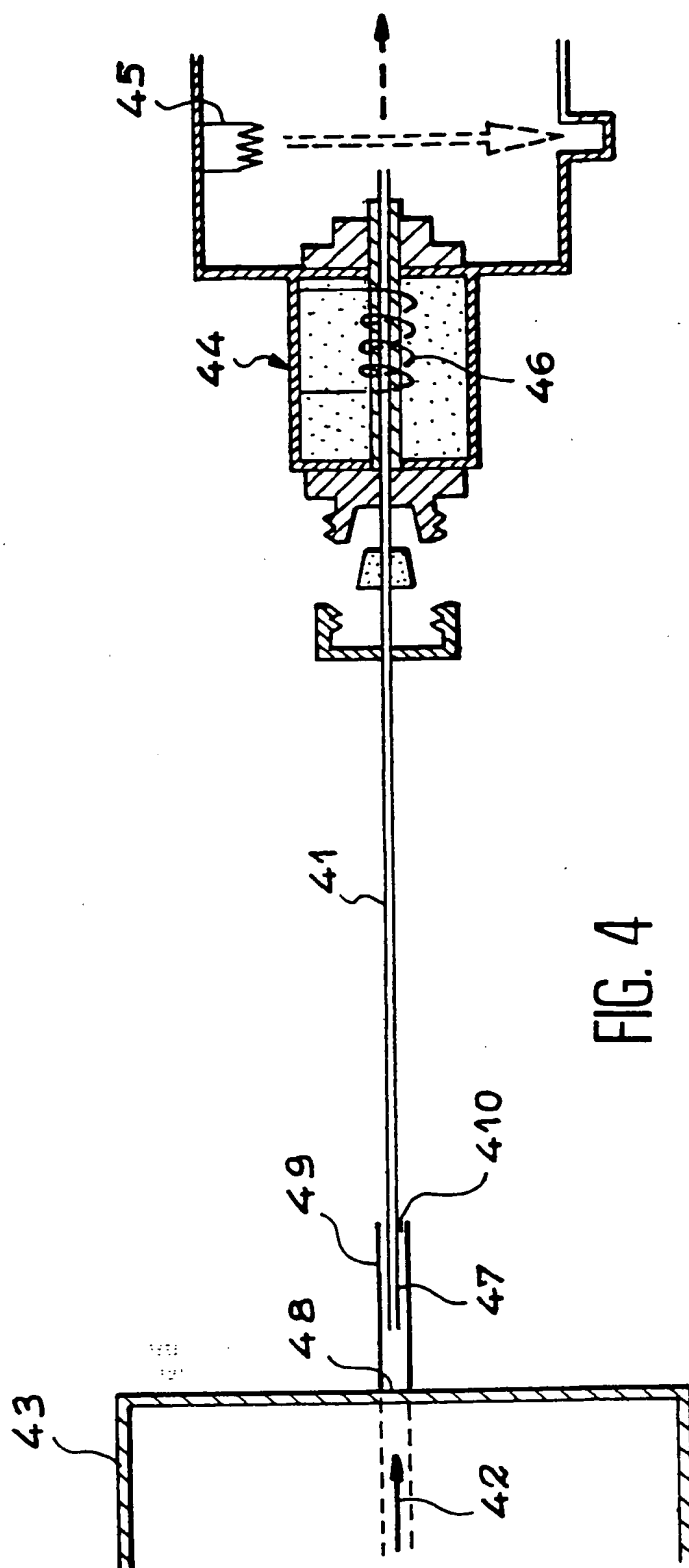


FIG. 4

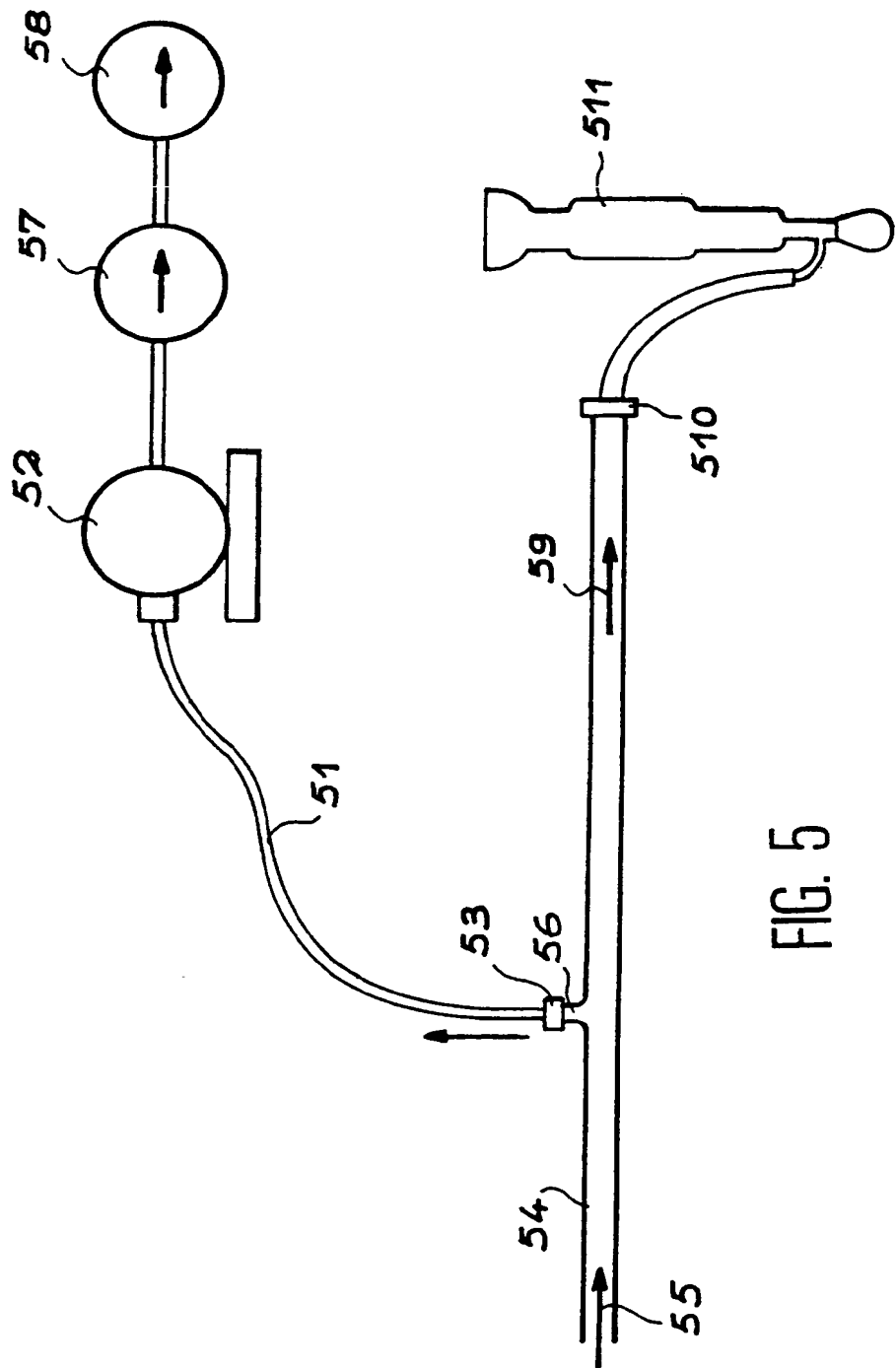


FIG. 5



5 / 8

FIG. 6 A

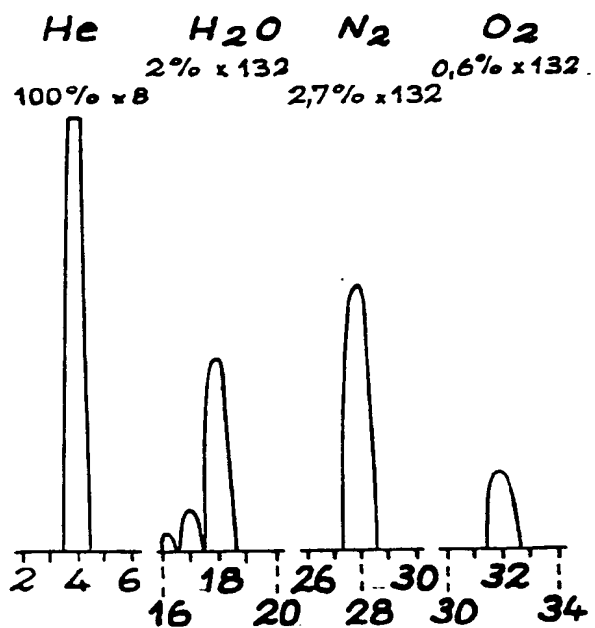
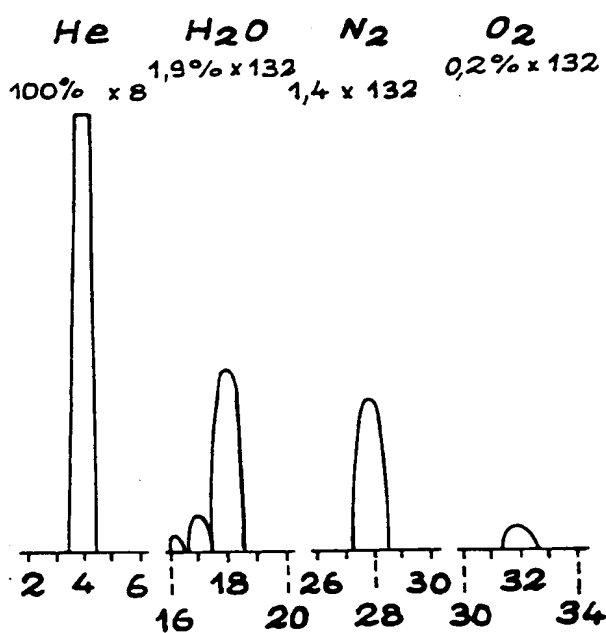
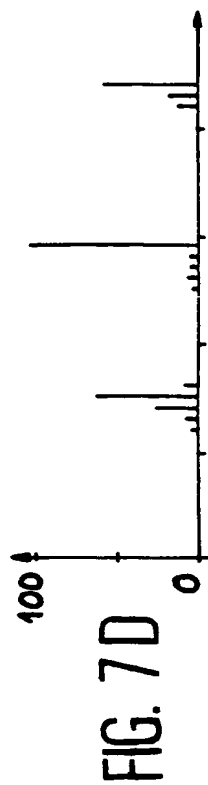
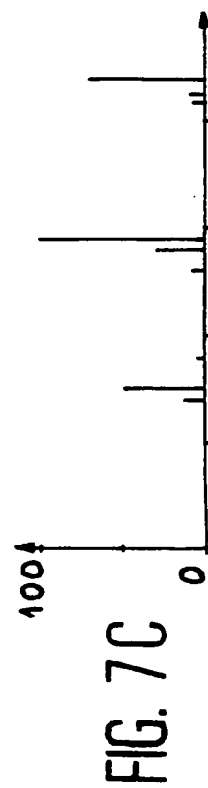
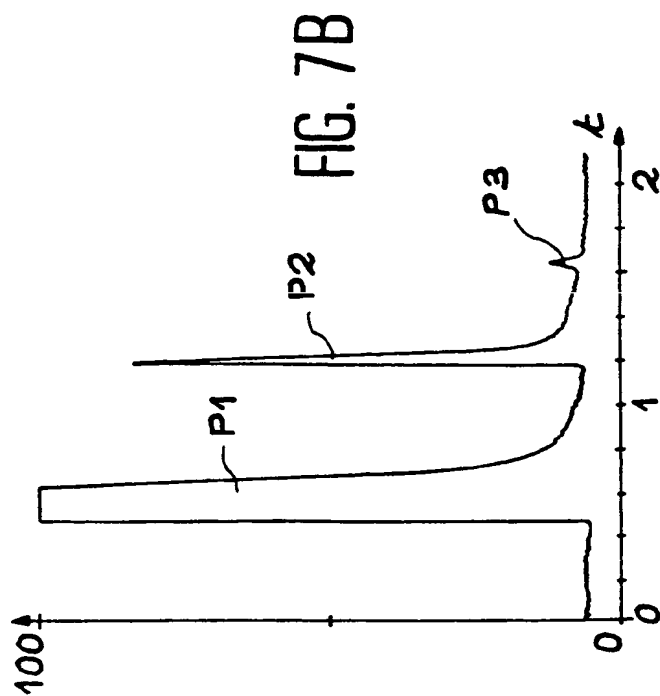
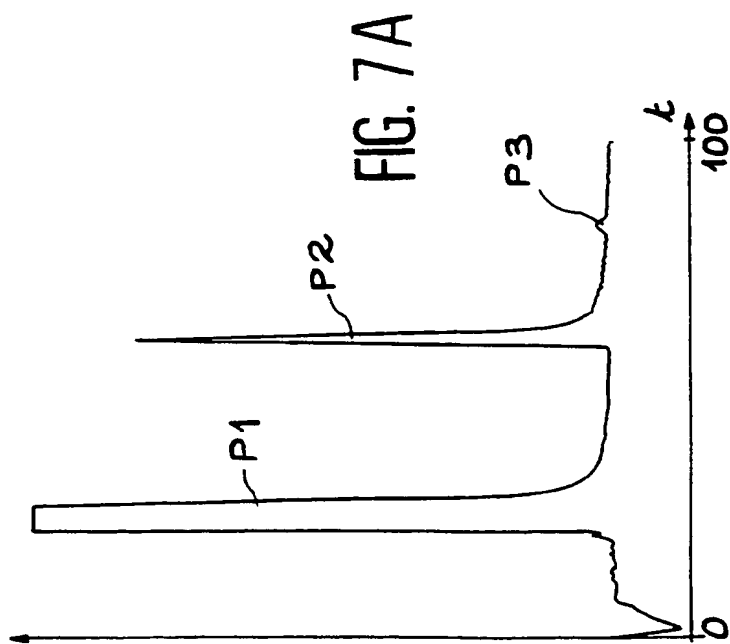
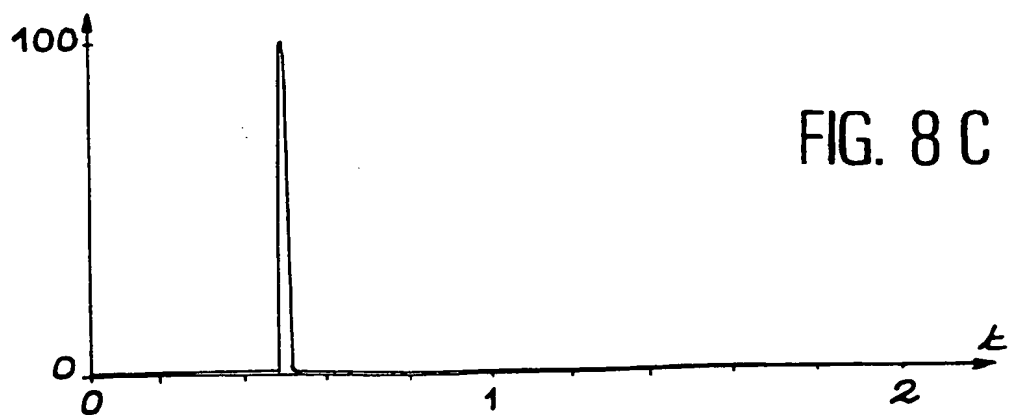
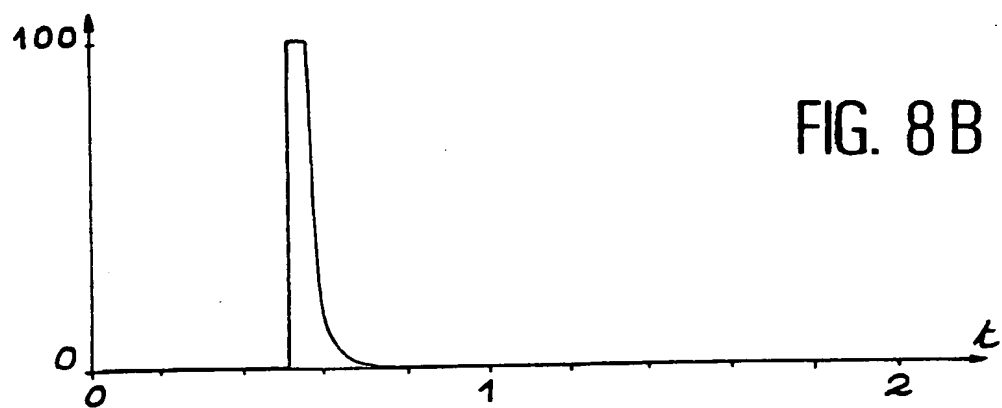
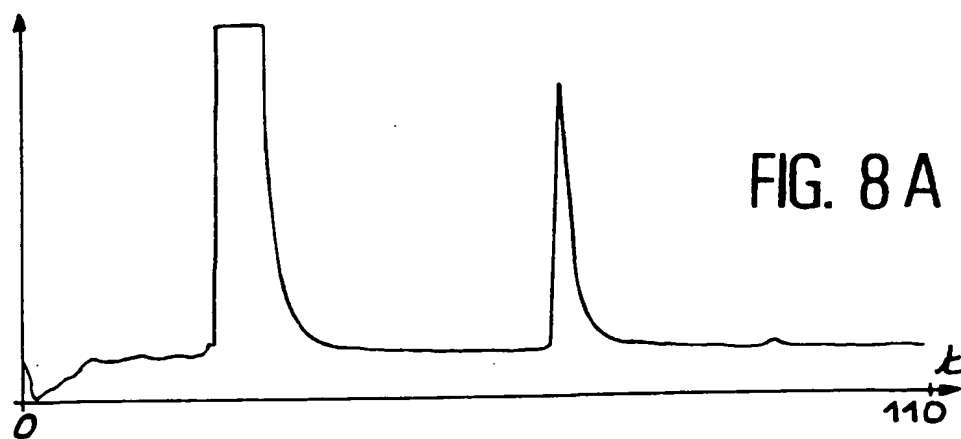


FIG. 6 B

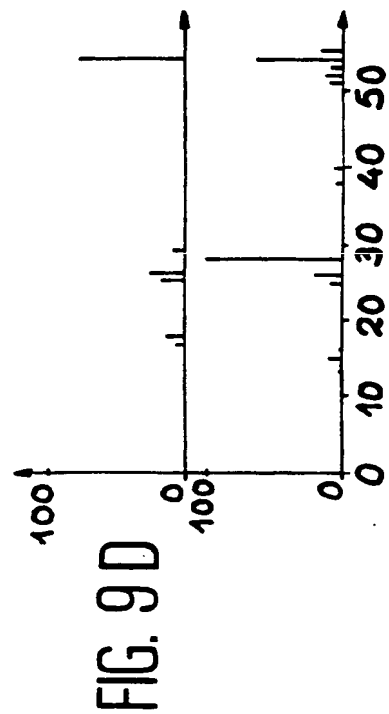
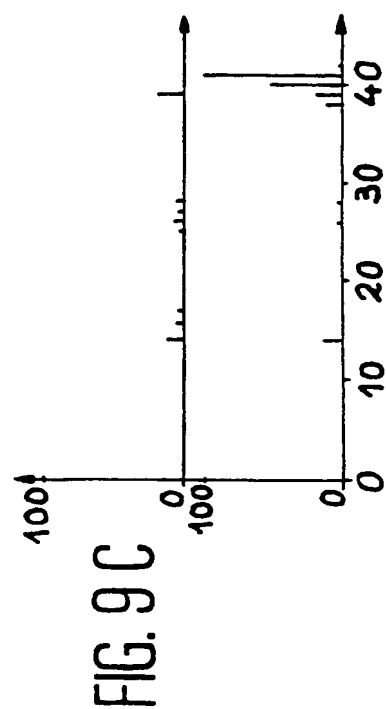
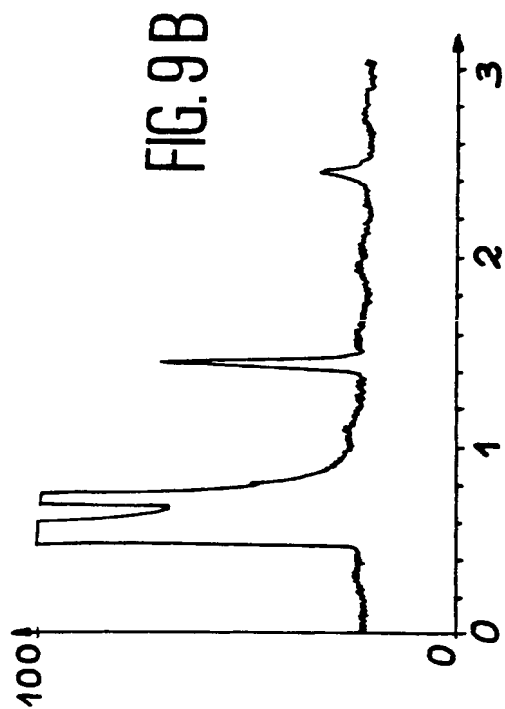
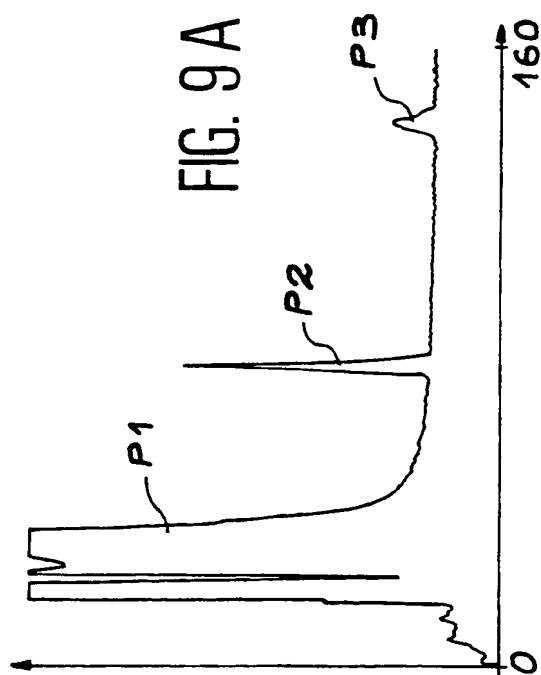




7 / 8



8 / 8





INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2817347

N° d'enregistrement  
national

FA 597721  
FR 0015415

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 97 23779 A (UNIV DUNDEE ;MEIER AUGENSTEIN WOLFRAM (GB)) 3 juillet 1997 (1997-07-03) * page 5, dernier alinéa - page 7; figure 3B *	1	G01N30/72
D,A	----- HENNEBERG D ET AL: "HIGH-PERFORMANCE GAS CHROMATOGRAPH-MASS SPECTROMETER INTERFACING: INVESTIGATION AND OPTIMIZATION OF FLOW AND TEMPERATURE" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 167, 1978, pages 139-147, XP000993588 ISSN: 0021-9673 * page 139 - page 141; figures 1,2 *	1	
D,A	----- HENNEBERG D ET AL: "SPECIAL TECHNIQUES IN THE COMBINATION OF GAS CHROMATOGRAPHY AND MASS SPECTROMETRY" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 112, 1975, pages 343-352, XP000993587 ISSN: 0021-9673 * page 344; figure 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			H01J G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 novembre 2001		Hulne, S	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**